

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月 9日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-350544  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-350544]

出願人 凸版印刷株式会社  
Applicant(s):

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

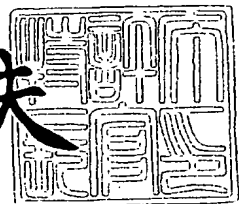
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3034934

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P20030800  
【提出日】 平成15年10月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G01N 27/48  
C25D 3/38

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区台東 1丁目 5番 1号 凸版印刷株式会社内  
【氏名】 大久保 利一

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区台東 1丁目 5番 1号 凸版印刷株式会社内  
【氏名】 直井 克巧

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区台東 1丁目 5番 1号 凸版印刷株式会社内  
【氏名】 水野 由香

【特許出願人】  
【識別番号】 000003193  
【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社  
【代表者】 足立 直樹  
【電話番号】 03-3835-5533

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 82037  
【出願日】 平成15年 3月25日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003595  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が  $0.1 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$  の電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 2】

前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定することを特徴とする請求項 1 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 3】

前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項 1、又は請求項 2 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【数 1】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

## 【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

## 【請求項 5】

半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が  $0.1 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$  となるよう電解して、電解開始から一定時間のカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、経時変化曲線の形状から、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 6】

前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定することを特徴とする請求項 5 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 7】

前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする請求項 5、又は請求項 6 記載の電気銅めっき液の分析方法。

## 【請求項 8】

前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式 (1) にて表されるボルツマン関数で近似し、初期の電位変化速度を示す  $dx$ 、及び電位の収束点を示す  $A_2$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする請求項 7 記載の電気銅めっき液の分析方法。

【数 2】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

【請求項 9】

請求項 5～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

【請求項 10】

添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が  $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$  となるよう電解して、電解開始から一定時間の電位の経時変化を測定して、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 11】

前記電位の経時変化の測定が、作用電極（回転電極）の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定することを特徴とする請求項 10 記載の電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 12】

前記電位の経時変化の測定が、電位の経時変化曲線を下記数式（1）にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めることによって、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を定量的に判断することを特徴とする請求項 10、又は請求項 11 記載の電気銅めっき液の分析方法。

【数 3】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

【請求項 13】

請求項 10～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

【請求項 14】

半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が  $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$  となるよう電解して、作用電極（回転電極）の回転数を  $0 \sim 7500 \text{ rpm}$  の範囲内の 2 段階に制御して、それぞれの回転数においてカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、それらの経時変化曲線の比較をすることによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 15】

請求項 14 記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気銅めっき液の分析方法及びその分析装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント基板、半導体パッケージ基板、または、半導体基板など半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法及びその分析装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電気銅めっき液においては、一般に、添加剤が用いられる。添加剤には促進剤と抑制剤があり、めっき液中に添加することにより、ビア底のめっきは促進、ビアの外側のめっきは抑制され、ビア内がめっきで埋めこまれる。このような現象を生じせしめるためには、促進剤と抑制剤の作用のバランスが保たれていなければならない、添加剤成分の濃度管理が重要である。

【0003】

添加剤の濃度管理として提案されている方法の一つに、CV (Cyclic Voltammetry) がある (例えば、非特許文献1参照)。CV分析の基礎は、めっき液中の不活性電極に電圧を印加し直線的に電位を走査すると添加剤が銅の析出反応の分極を変え、その結果、析出する銅の量に影響を及ぼすということである。測定された銅めっきの析出量は、不活性電極を流れた電気量に比例するため、この電気量を測定することで添加剤が分極を変える効果を評価することができる。

【0004】

この概念を用いた手法が、CVS (Cyclic Voltammetry Stripping) である。電位を周期的に変化させることで、電極表面に銅のめっきと剥離を繰り返し、めっきされた銅の量の尺度として、剥離の電気量を使用する。既知濃度液と現場液のめっき量の比率から、添加剤濃度を算出している。

【0005】

CVを添加剤の管理装置として使用することができるという主張、及び市販のCVS装置の有効性にもかかわらず、技術上の多くの問題が提起される。例えば、フィルドピア用電気銅めっきにおいて、めっき液を建浴してから時間が経過するにつれ、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても、埋めこみ性が悪くなるという問題がある。これは、めっき中の添加剤成分が分解し、その効果が低減するのにも関わらず、CVS測定では、効果が低減した成分まで添加剤濃度として分析してしまうためと考えられる。

【非特許文献1】R. Haak, C. Ogden, D. Tench: Plating  
64 (4), 1981年4月

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、添加剤成分の分解によって、その効果が低減した際に、悪くなった埋めこみ性や均一電着性の実効を正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法を提供することを課題とするものである。また、上記電気銅めっき液の分析方法を用いた電気銅めっき液の分析装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明における第一の発明は、添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、カソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ での電位の経時変化を測定することによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0008】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、作用電極の回転数を 100～7500 rpm に制御して測定することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0009】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式(1)にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0010】

【数4】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法のいずれかを用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

【0011】

本発明における第二の発明は、半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極(回転電極)、参照電極、銅電極(対極)から構成される電気化学セルを用い、作用電極(回転電極)をカソードとして、カソード電流密度が 0.1～20 A/dm<sup>2</sup> となるよう電解して、電解開始から一定時間のカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、経時変化曲線の形状から、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0012】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、作用電極(回転電極)の回転数を 100～7500 rpm に制御して測定することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0013】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線から、電解初期の電位変化速度、及び電位の収束点を求めることによって、埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0014】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線を下記数式(1)にて表されるボルツマン関数で近似し、初期の電位変化速度を示す  $dx$ 、及び電位の収束点を示す  $A_2$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0015】

【数5】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

また、本発明は、請求項5～請求項8のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

【0016】

本発明における第三の発明は、添加剤を含有する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が0.1～20 A/dm<sup>2</sup>となるよう電解して、電解開始から一定時間の電位の経時変化を測定して、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0017】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、作用電極（回転電極）の回転数を100～7500 rpmに制御して測定することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0018】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法において、前記電位の経時変化の測定が、電位の経時変化曲線を下記数式（1）にて表されるボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示すdxを求めることによって、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）を定量的に判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0019】

【数6】

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}} + A_2 \quad \dots \dots (1)$$

また、本発明は、請求項10～請求項12のいずれか1項に記載の電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置である。

【0020】

本発明における第四の発明は、半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法であって、電気銅めっき液に対し、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、カソード電流密度が0.1～20 A/dm<sup>2</sup>となるよう電解して、作用電極（回転電極）の回転数を0～7500 rpmの範囲内の2段階に制御して、それぞれの回転数においてカソードと参照電極間の電位の経時変化を測定し、それらの経時変化曲線の比較をすることによって、該電気銅めっき液の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法である。

【0021】

また、本発明は、上記発明による電気銅めっき液の分析方法を用いたことを特徴とする

出証特 2004-3034934

電気銅めっき液の分析装置である。

【発明の効果】

【0022】

本発明における第一の発明の効果は、以下の如きものである。即ち、めっき液が老化すると、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤を除去する、または新しく添加剤を追加するなどの対策を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

【0023】

本発明における第二の発明の効果は、以下の如きものである。即ち、電気銅めっきでピア穴に銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液では、めっき液の経時変化により、埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤濃度を調整する、酸化処理を行う、または活性炭処理を行うなどの対策を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

【0024】

本発明における第三の発明の効果は、以下の如きものである。即ち、めっき液が劣化すると、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても皮膜物性や均一性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、それらの良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤を除去する、または新しく添加剤を追加するなどの対策を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

【0025】

本発明における第四の発明の効果は、以下の如きものである。即ち、電気銅めっきでピア穴に銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液では、めっき液の経時変化により、埋めこみ性が悪くなるという問題があった。しかし、本発明の分析を行うことにより、CVS測定では同じ添加剤濃度を示すめっき液でも、埋めこみ性の良し悪しを判断することができるようになった。本発明の分析結果から、埋めこみ性が悪いと判断された場合には、めっき液中の添加剤濃度を調整する、酸化処理を行う、または活性炭処理を行うなどの対策を施すことができ、より高精度の管理が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下に本発明における第一及び第二の発明による電気銅めっき液の分析方法を、その一実施の形態に基づいて説明する。添加剤を含有する電気銅めっき液の埋めこみ性の良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。めっき液の組成は、硫酸銅200g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン50mg/Lとした。添加剤には、SPS (bis (3-sulfopropyl) disulfide disodium) を含む促進剤と、PEG (poly ethylene glycol) を含む抑制剤を用いた。4級アンモニウム化合物をレベラーとして適量加えて用いた。

【0027】

この電気銅めっき液では、液中含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬すると、めっきを行った場合の埋めこみ性が低下する。これは、促進剤を過剰に添加した場合と類似の現象であり、含リン銅アノード表面の金属銅と添加剤成分の反応により、液中に大きな促進効果を示す物質が生成したものと考えられる。しかし、このめっき液を、CVSを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤共、含リン銅アノードを浸漬する前後で、ほとんど同じとなる。

## 【0028】

埋めこみ性が良い液には標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）を用い、埋めこみ性が悪い液には、含リン銅アノードを浸漬させておくと埋めこみ性が悪くなることから、標準量の添加剤を調合した液に含リン銅アノードを浸漬させた液（以後、含リン銅浸漬液と記す）を用いた。含リン銅浸漬液は、新液1L中に、含リン銅板を面積 $100\text{ cm}^2/\text{L}$ に規制してセットし、静止状態で2、4、6、8、24h放置して作製した。

## 【0029】

本第一及び第二の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を $100\sim7500\text{ rpm}$ に制御し、カソード電流密度が $0.1\sim20\text{ A/dm}^2$ となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 、または、 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ が、作用電極（回転電極）としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0030】

新液と含リン銅浸漬液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は $0.1\sim20\text{ A/dm}^2$ 、好ましくは、 $0.1\sim5\text{ A/dm}^2$ がよい。 $0.1\text{ A/dm}^2$ 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、 $5\text{ A/dm}^2$ 以上では、電位が安定しにくいためである。

## 【0031】

測定時の作用電極の回転数は、回転の効果が現れる $100\text{ rpm}$ 以上が好ましい。また、 $7500\text{ rpm}$ 以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、 $10\sim40$ 分間程度である。

## 【0032】

図1に、含リン銅浸漬時間を変化させた電気銅めっき液の定電流電解における電位測定結果を示す。第一の発明の電位測定結果と同様の結果となった。図1に示すように、電位の経時変化曲線は、全般的に、初期に大きく変化し、経時的に一定値に収束する傾向を示すが、含リン銅浸漬時間が長くなるほど、0hの時の曲線からのかい離を示している。また、含リン銅浸漬時間が長くなるほど、電解初期での電位変化速度が速いこと、および、収束値がより正の電位にシフトすることがわかる。含リン銅浸漬時間が長いほど、ビア穴の埋めこみ性が低下することがわかっており、これらの経時変化曲線は、埋めこみ性と相関あることを示している。

## 【0033】

図2、3に添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。上記の液はいずれも、添加剤を調合したばかりの新液とした。図2には、抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。図3には、促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を変化させた液の定電流電位測定結果を示す。促進剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度は速くなり、収束する電位は高くなった。また、抑制剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度はあまり変わらないが、収束する電位は低くなった。従って、電解初期での電位変化速度は添加剤濃度によっても変化することから、埋めこみ性を評価する場合には、CVS測定によって、添加剤の濃度を管理した液を用いることが好ましい。

## 【0034】

本第二の発明は、電位の経時変化を測定し、図1のような経時変化曲線を得て、さらにこれを用いて、埋めこみ性を判断する手法、および、装置を提案するものである。判断の手法としては、図1の曲線の全体的な形状を用いて判断することが挙げられる。図1の中では、0hのめっき液が最も埋めこみ性に優れているため、この曲線の形状に近いものを良好と判断することができる。

## 【0035】

さらに、この曲線の特徴を解析すると、電解初期での電位変化速度、および、収束値を指標として判断することができる。電位変化速度は、ある時間  $t_1$ 、 $t_2$  ( $t_1 < t_2$ ) における電位をそれぞれ  $E_1$ 、 $E_2$  とした時、 $(E_1 - E_2) / (t_1 - t_2)$  と規定され、収束値は、測定時間内でできるだけ電位変化速度が小さくなる、ある時間  $t_3$  ( $t_3 > t_1$ 、 $t_2$ ) での電位  $E_3$  として規定することができる。 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$  は、この方法を適用する系によって適切な値が異なるため、実用性に従い、任意に設定することができる。

## 【0036】

さらには、この経時変化曲線を前記数式(1)に示されるボルツマン関数に近似して、電位変化速度を示す  $dx$ 、及び電位の収束点を示す  $A_2$  を求めることによって、埋めこみ性を定量的に判断する。図4に、図1のデータから求めた  $dx$  と、含リン銅浸漬時間の関係を示す。含リン銅浸漬時間が長く、初期の電位変化速度が速いほど、 $dx$  が小さい値となっている。 $dx$  が小さいほど、埋めこみ性が悪いと判断できる。図5には、同様に求めた  $A_2$  の値を示す。含リン銅浸漬時間が長く、 $A_2$  が正であるほど、埋めこみ性が悪いと判断できる。なお、経時変化曲線のボルツマン関数へのフィッティングには、市販の解析用ソフトウェアを用いることができる。

## 【0037】

図6は、本第二の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例を示した図である。第一の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のものである。作用電極(回転電極)の回転数は、専用コントローラ10を介して、パソコン9で制御する。回転数可変攪拌部1は、回転数が100~7500rpmで制御可能なものとする。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると電位の経時変化曲線が、制御用パソコンのモニタ上に表示され、予め記録しておいた、埋めこみ性良好な状態のものと比較することができる。また、パソコン9においてデータ範囲指定に基づいたデータ部が演算され、電位変化速度、収束点、および、ボルツマン関数に近似した場合の  $dx$ 、 $A_2$  が表示される。

## 【0038】

本第二の発明の方法、装置を用いて、電気銅めっき液のピア埋めこみ性が判断できる。その結果、液の状態が良好でなく、十分な埋めこみ性が得られないと判断された場合には、液の状態を戻す必要がある。この方法としては、以下のような方法が考えられる。

## (1) 添加剤濃度の調整

添加剤の成分である促進剤、抑制剤をそれぞれ適宜加える。電位の経時変化曲線は、促進剤の添加で正方向に、抑制剤の添加で負の方向にシフトする。

## (2) 銅(I)イオンの酸化処理

電気銅めっき液中に、含リン銅アノードなどの銅金属を浸漬すると、添加剤成分と銅金属の反応により、銅(I)イオンが生じ、この濃度が高くなることで埋めこみ性が低下すると考えられる。従って、銅(I)イオンを銅(II)イオンに酸化処理して濃度を低下させることで、埋めこみ性を改善することができる。酸化処理の方法としては、エアレーションによる空気酸化、過酸化水素や次亜塩素酸塩などの酸化剤の添加、および、不溶性アノードを用いた電解酸化などが挙げられる。

## (3) 活性炭処理

特に、めっき液を長期間使用した場合には、添加剤の分解生成物が液中に蓄積し、それが、埋めこみ性にも影響する。したがって、この分解生成物を活性炭処理により除去することで、めっき液の状態を戻すことができる。活性炭処理は、バッチで行うことの他に、活性炭フィルターを用いて連続的に液循環することでも行うことができる。いずれの場合にも、処理の程度を調整して埋めこみ性を最適化できるよう行う必要がある。この時、電位の経時変化曲線を、埋めこみ性良好な場合に近づけるようにすることが、最適化の手法となる。

## 【0039】

以下に本発明における第三の発明による電気銅めっき液の分析方法について説明する。添加剤を含有する電気銅めっき液の劣化状態の違う良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。めっき液の組成は、硫酸銅 75 g/L、硫酸 190 g/L、塩化物イオン 50 mg/L とした。添加剤には、市販のプリント配線板用銅めっき添加剤（日本リーコナル（株）、カバークリーム ST-901）を用いた。

#### 【0040】

良い液には標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）を用い、悪い液には、電解量の負荷により皮膜物性及び膜厚均一性が悪くなることから、標準量の添加剤を調合した液を電解めっきして 3000 A h r/L 程度の電解を行った液（以後、劣化液と記す）を用いた。

#### 【0041】

本第三の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を 100～7500 rpm に制御し、前項のように、カソード電流密度が 0.1～2.0 A/dm<sup>2</sup> となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、Ag/AgCl、または、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が、回転電極としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0042】

新液と劣化液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は 0.1～2.0 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは、0.5～5 A/dm<sup>2</sup> 以下がよい。0.1 A/dm<sup>2</sup> 以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、5 A/dm<sup>2</sup> 以上では、電位が安定しにくいからである。

#### 【0043】

測定時の作用電極（回転電極）の回転数は、回転の効果が現れる 100 rpm 以上が好ましい。また、7500 rpm 以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、10～40 分間程度である。

#### 【0044】

図 7 に、新液と 3000 A h r/L 程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示す。めっき液を調合してから電解量の負荷が増すことにより、電解初期での電位変化速度が速く、収束する電位は低くなることが導かれた。すなわち、電解初期での電位変化速度から、均一電着性（皮膜物性及び膜厚均一性）に及ぼすめっき液の劣化状態の評価ができることを見出した。

#### 【0045】

図 8 に、添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示す。上記の液はいずれも、添加剤を調合したばかりの新液とした。添加剤の濃度を高くすると、初期の電位変化速度は遅くなり、収束する電位は高くなった。従って、電解初期での電位変化速度は添加剤濃度によっても変化することから、埋めこみ性を評価する場合には、CVS 測定によって、添加剤の濃度を管理した液を用いることが好ましい。

#### 【0046】

また、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）の 3 極の位置関係は、常に固定して測定を行うことが好ましい。定電流測定での電位は 3 極の位置関係で大きく変化するため、被測定液を変える度に 3 極を設定し直す必要がある装置は好ましくない。従って、再現性の良いデータを得るためには、装置側に 3 極が固定され、3 極が浸る位置に、被測定液が常に設定できる装置が望ましい。

#### 【0047】

また、図 9 に、図 7 に示した定電流電位測定結果の  $\Delta x$  を示す。初期の電位変化速度が速いほど、 $\Delta x$  が大きい値となっている。 $\Delta x$  が大きいほど、めっき液の劣化が進んだ状態の液であると判断できる。

## 【0048】

本第三の発明による電気銅めっき液の分析装置も図6に示される第一の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のもので、作用電極（回転電極）の回転数は、専用コントローラ10を介して、パソコン9で制御する。回転数可変攪拌部1は、回転数が100～7500rpmで制御可能なものとする。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると制御用パソコン9においてデータ範囲指定に基づいたデータ部が演算され、dxが表示される。

## 【0049】

以下に本発明における第四の発明による電気銅めっき液の分析方法について説明する。添加剤を含有する電気銅めっき液の埋めこみ性の良い液と悪い液で、違いの現れる測定法を検討した。電気銅めっき液の組成は、硫酸銅（5水和物）200g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン50mg/Lとした。添加剤は、有機イオウ化合物を促進剤として、ポリエーテル化合物を抑制剤として、4級アンモニウム化合物をレベラーとして適量加えて用いた。

## 【0050】

この電気銅めっき液では、液中含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬すると、めっきを行った場合の埋めこみ性が低下する。これは、促進剤を過剰に添加した場合と類似の現象であり、含リン銅アノード表面の金属銅と添加剤成分の反応により、液中に大きな促進効果を示す物質が生成したものと考えられる。しかし、このめっき液を、CVSを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤共、含リン銅アノードを浸漬する前後で、ほとんど同じとなる。

## 【0051】

そこで、同一の添加剤成分濃度の液を調整し、第一の発明と同様に、標準量の添加剤を調合したばかりの新しい液（以後、新液と記す）と、その液に含リン銅アノードを浸漬させた液（以後、含リン銅浸漬液と記す）を用い、測定を行った。含リン銅浸漬液は、新液1L中に、含リン銅板を表面積100cm<sup>2</sup>/Lに規制して浸漬し、静止状態で24h、96h放置して作製した。

## 【0052】

本第四の発明では、作用電極（回転電極）、参照電極、銅電極（対極）から構成される電気化学セルを用い、作用電極（回転電極）をカソードとして、作用電極（回転電極）の回転数を0～7500rpmに制御し、カソード電流密度が0.1～20A/dm<sup>2</sup>となるよう定電流電解して、カソードと参照電極の間の電位の経時変化を測定する。参照電極としては、Ag/AgCl、または、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が、作用電極（回転電極）としては、白金円盤電極が用いられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0053】

新液と含リン銅浸漬液との差異を見出すための最適なカソード電流密度は、添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましい。一般的にはカソード電流密度は0.1～20A/dm<sup>2</sup>、好ましくは、0.1～5A/dm<sup>2</sup>がよい。0.1A/dm<sup>2</sup>以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、5A/dm<sup>2</sup>以上では、電位が安定しにくいのである。

## 【0054】

測定時の作用電極（回転電極）の回転数は、0～7500rpmの2段階で任意に選択できる。7500rpm以上では、機械的に回転数の制御が難しいので好ましくない。測定時間は、電位の値がほぼ安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、10～40分間程度である。

## 【0055】

図10は、新液についての作用電極（回転電極）の回転数0および2500rpmでの定電流電解における電位測定結果を示す。さらに、図11、図12はそれぞれ、含リン銅浸漬時間が24、96時間の含リン銅浸漬液での同様な測定結果である。これより、2段

階の回転数での電位の経時変化曲線は、含リン銅浸漬時間によって大きく変化していることがわかる。

#### 【0056】

通常のフィルドビア電気銅めっきでは、ビア穴の入り口ではめっき液の液流速が大きく、ビア穴の内部では、流速が極めて小さくなっている。そこで、フィルドビアめっきで、埋めこみ性が優れた状態とは、液流速が大きい状態で析出反応が抑制され、液流速が小さい状態で析出反応が促進された状態と考えられる。析出反応の抑制、促進の状態は、電位測定でそれぞれ、負、正方向に電位シフトすることで検出できる。

#### 【0057】

図10、11、12より、浸漬時間が長いほど、回転数による電位の差が大きくなっていることがわかる。そして、回転数2500rpmでの電位が正方向（促進）、回転数0rpmでの電位が負方向（抑制）になることから、埋めこみ性が低下する方向であることを読み取ることができる。そして、実際にも、含リン銅浸漬時間が長いほど、ビア穴の埋めこみ性が低下することがわかっており、これらの経時変化曲線は、埋めこみ性の挙動をうまく説明できている。

#### 【0058】

図6は、本第四の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例を示した図である。第一の発明による電気銅めっき液の分析装置の一例と同一のものである。

#### 【0059】

作用電極（回転電極）の回転数は、専用コントローラ10を介して、パソコン9で制御する。回転数可変攪拌部1は、回転数が0～7500rpmで制御可能なものとする。測定条件に従って定電流電位測定が開始すると、測定結果がリアルタイムに表示され、データ収集が開始される。測定が終了し、データ収集が完了すると電位の経時変化曲線が、制御用パソコンのモニタ上に表示される。

#### 【0060】

本第四の発明の方法、装置を用いて、電気銅めっき液のビア埋めこみ性が判断できる。その結果、液の状態が良好でなく、十分な埋めこみ性が得られないと判断された場合には、液の状態を戻す必要がある。この方法としては、第二の発明におけると同様に、以下のような、前記（1）添加剤濃度の調整、（2）銅（I）イオンの酸化処理、（3）活性炭処理などの方法が考えられる。

#### 【実施例1】

#### 【0061】

以下に、実施例1～3により第一の発明を詳細に説明する。装置は図6に示された構成のものを用いた。

#### 【0062】

稼働中のフィルドビア用銅めっき槽から、CVS測定によって添加剤の濃度を管理されためっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。ただし、測定するめっき液は、放置しておく状態が変化するため、めっき液を採取して2日以内の液とした。

#### 【0063】

参照電極2には、二重構造のAg/AgCl参照電極（外部液には10vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、内部液には0.1mol/L KCl 10vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、内部液中にAg/AgCl）、作用電極3には、白金回転電極（電極面積4πmm<sup>2</sup>）、対極4には銅柱（直径8mm）を用いた。

#### 【0064】

白金回転電極の電流密度が1A/dm<sup>2</sup>となるように電流を設定した。電圧レンジは±1V、電流レンジは10mA、サンプル間隔は3s、白金回転電極の回転数は2500rpmに設定した。測定時間は40分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。

#### 【0065】

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線を前記ボルツマ

ン関数に近似され、 $dx$ が算出された。 $dx$ の大小から、被測定液のビアの埋めこみ性を判断した。

#### 【実施例 2】

##### 【0066】

稼動中のフィルドビア用銅めっき槽から、二ヶ月ごとにめっき液を採取し、実施例 1 と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれも CVS 測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

##### 【0067】

図 13 に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、二ヶ月ごとのめっき液の定電流電位測定結果を示す。図 14 には、図 13 に示した定電流電位測定結果の  $dx$  を示す。図 13、14 より、CVS 測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、埋めこみ性は低下していることがわかった。

#### 【実施例 3】

##### 【0068】

新液を作製して 2 分割し、一方には何も入れず、もう一方には含リン銅板を面積  $100\text{ cm}^2/\text{L}$  に規制してセットし、静止状態で 48 時間放置した。両方の液を用いて、径  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ  $75\text{ }\mu\text{m}$  のビアにめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。

##### 【0069】

両方の液を、CVS 測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、誤差程度しか異ならなかった。このことから、CVS 測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

#### 【実施例 4】

##### 【0070】

以下に、実施例 4、5 により第二の発明を詳細に説明する。装置は、図 6 に示された構成のものを用いた。

##### 【0071】

硫酸銅（5 水和物） $200\text{ g/L}$ 、硫酸 $100\text{ g/L}$ 、塩化物イオン $50\text{ mg/L}$ の組成の電気銅めっき液を調製し、添加剤として、有機イオウ化合物、ポリエーテル化合物、4 級アンモニウム化合物をそれぞれ適量加えて用いた。この新液を 2 分割し、一方にはそのまま、もう一方には含リン銅板を面積  $100\text{ cm}^2/\text{L}$  に規制して浸漬し、静止状態で 24 時間放置した。両方の液を用いて、表面に無電解銅めっきを  $1\text{ }\mu\text{m}$  付けて導電化処理された径  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、深さ  $75\text{ }\mu\text{m}$  のビア穴を含む基板にめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。両方の液を、CVS 測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、ほとんど異ならなかった。このことから、CVS 測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

##### 【0072】

この液を本発明の方法で解析した。めっき液を  $100\text{ ml}$  採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド 6 にセットした。参照電極 2 は  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を、作用電極（回転電極）3 は白金円盤電極（電極面積  $4\pi\text{ mm}^2$ ）、および対極 4 は円柱状の銅（直径  $8\text{ mm}$ ）を用いた。

##### 【0073】

白金回転電極の電流密度が  $1\text{ A/dm}^2$  となるように電流を設定した。電圧レンジは  $\pm 1\text{ V}$ 、電流レンジは  $10\text{ mA}$ 、サンプル間隔は  $3\text{ s}$ 、白金回転電極の回転数は  $2500\text{ rpm}$  に設定した。測定時間は 40 分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。

##### 【0074】

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線が、パソコンのモニタ画面に示された。これは、図 1 の経時変化曲線の  $0\text{ h}$ 、 $24\text{ h}$  のものと同じであり、曲線の形状は著しく異なる。これより、CVS 測定では検出できなかった、めっき液による埋めこみ性の差異を、本発明により検出できることが確認された。

## 【0075】

さらに、この経時変化曲線をボルツマン関数に近似し、 $d x$  および  $A_2$  の値を算出した。この結果を表 1 に示す。このように、埋めこみ性の低下した液は、 $d x$  の値が小さく、 $A_2$  の値が正にシフトすることで判断できることが確認された。

## 【0076】

【表 1】

	0 h	24 h
$d x$	586	46
$A_2$ (Vvs.Ag/AgCl)	-0.082	-0.036

## 【実施例 5】

## 【0077】

稼動中のフィルドビア用銅めっき槽から、二ヶ月ごとにめっき液を採取し、実施例 4 と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれも CV S 測定によって、添加剤濃度が一定濃度に管理されているものである。比較のため、同じ添加剤濃度に調整した新液についても測定を行った。

## 【0078】

図 13 に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、二ヶ月ごとのめっき液の定電流電位測定結果を示す。実施例 2 と同様の結果であった。図 14、15 には、図 13 に示した定電流電解での電位測定結果における  $d x$ 、 $A_2$  の値をそれぞれ示す。図 13 より、CV S 測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、電位の経時変化曲線の形状は変化しており、CV S 測定では得られない情報を得られることが、ここでも確認された。

## 【0079】

これらの液を用いためっきでのビア穴の埋めこみ性は、6 月のもので、ビア穴の入り口付近に窪みがある形状となり、埋めこみ性が不十分であった。また、図 7、9 より、 $d x$ 、 $A_2$  の値が変化しており、これらの値を求めて管理することで、埋めこみ性を評価することもできる。

## 【実施例 6】

## 【0080】

以下に実施例 6、7 により第三の発明を詳細に説明する。装置は、図 6 に示された構成のものを用いた。

## 【0081】

稼動中のスルーホールめっき用銅めっき槽から、CV S 測定によって添加剤の濃度を管理されためっき液を 100 ml 採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド 6 にセットした。ただし、測定するめっき液は、めっき液を採取して 2 日以内の液とした。

## 【0082】

この液を本発明の方法で解析した。めっき液を 100 ml 採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド 6 にセットした。参照電極 2 には、Ag/AgCl 参照電極、作用電極（回転電極）3 には、白金円盤電極（電極面積  $4 \pi \text{ mm}^2$ ）、対極 4 には銅柱（直径 8 mm）を用いた。

## 【0083】

白金回転電極の電流密度が  $1 \text{ A/dm}^2$  となるように電流を設定した。電圧レンジは  $\pm 1 \text{ V}$ 、電流レンジは  $10 \text{ mA}$ 、サンプル間隔は  $3 \text{ s}$ 、白金回転電極の回転数は  $2500 \text{ rpm}$  に設定した。測定時間は 20 分間に設定した後、定電流電位測定を開始した。図 16 に上記のめっき液の定電流電位測定結果を示す。

## 【0084】

測定が終了し、データ収集が完了すると、自動的に電位の経時変化曲線を前記ボルツマ

ン関数に近似され、 $dx$ が算出された。 $dx$ の大小から、被測定液の劣化状態を判断した。

【実施例 7】

【0085】

新液を作製して2分割し、一方には、電解めっきして5000 A h r / L 程度の電解を行った劣化液を用いた。両方の液を用いて、実施例 6 と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれも C V S 測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

【0086】

図 17 に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、5000 A h r / L 程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示す。C V S 測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、めっき液の劣化状態が悪くなっていることが判った。

【0087】

また、両方の液を用いて、径100  $\mu$  m、深さ75  $\mu$  m のビアにめっきした。それぞれに対して、皮膜物性とスローイングパワーを計測した。前者ではスローイングパワーが約73%、抗張力312 N /  $\text{mm}^2$ 、延性19%。硬度121 H vであったが、後者ではスローイングパワーが約51%、抗張力302 N /  $\text{mm}^2$ 、延性15.6%、硬度120 H vになり、スローイングパワーと延性の項目で数値低下が確認された。

【実施例 8】

【0088】

以下に実施例 8 により第四の発明を詳細に説明する。装置は、図 6 に示された構成のものをを用いた。

【0089】

硫酸銅（5水和物）200 g / L、硫酸100 g / L、塩化物イオン50 mg / L の組成の電気銅めっき液を調製し、添加剤として、有機イオウ化合物、ポリエーテル化合物、4級アンモニウム化合物をそれぞれ適量加えて用いた。この新液を2分割し、一方にはそのまま、もう一方には含リン銅板を面積100  $\text{cm}^2$  / L に規制して浸漬し、静止状態で96時間放置した。

【0090】

両方の液を用いて、表面に無電解銅めっきを1  $\mu$  m 付けて導電化処理された径100  $\mu$  m、深さ75  $\mu$  m のビア穴を含む基板にめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。両方の液を、C V S 測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、ほとんど異ならなかった。このことから、C V S 測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

【0091】

この液を本発明の方法で解析した。めっき液を100 ml 採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。参照電極2はA g / A g C l を、作用電極（回転電極）3は白金円盤電極（電極面積4  $\pi \text{mm}^2$ ）、および対極4は円柱状の銅（直径8 mm）を用いた。

【0092】

白金回転電極の電流密度が1 A /  $\text{dm}^2$  となるように電流を設定した。電圧レンジは $\pm 1$  V、電流レンジは10 mA、サンプル間隔は3 s、白金回転電極の回転数は最初0 r p m として測定し、次に、液を入れ替えて2500 r p m で測定した。測定時間は40分間とした。

【0093】

新液についての測定結果が図10、96時間含リン銅浸漬液についての測定結果が図12である。これより、C V S 測定では検出できなかった、めっき液による埋めこみ性の差異を、本発明により検出できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0094】

ン関数に近似され、 $dx$ が算出された。 $dx$ の大小から、被測定液の劣化状態を判断した。

#### 【実施例 7】

##### 【0085】

新液を作製して2分割し、一方には、電解めっきして5000Ahr/L程度の電解を行った劣化液を用いた。両方の液を用いて、実施例6と同様の測定条件で定電流電位測定した。上記の液は、いずれもCVS測定によって、添加剤濃度を一定濃度に管理されているものとした。

##### 【0086】

図17に、上記の液と同じ添加剤濃度を示す新液と、5000Ahr/L程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示す。CVS測定により添加剤濃度を一定濃度に管理していても、めっき液の劣化状態が悪くなっていることが判った。

##### 【0087】

また、両方の液を用いて、径100 $\mu$ m、深さ75 $\mu$ mのビアにめっきした。それぞれに対して、皮膜物性とスローイングパワーを計測した。前者ではスローイングパワーが約73%、抗張力312N/mm<sup>2</sup>、延性19%。硬度121Hvであったが、後者ではスローイングパワーが約51%、抗張力302N/mm<sup>2</sup>、延性15.6%、硬度120Hvになり、スローイングパワーと延性の項目で数値低下が確認された。

#### 【実施例 8】

##### 【0088】

以下に実施例8により第四の発明を詳細に説明する。装置は、図6に示された構成のものを用いた。

##### 【0089】

硫酸銅(5水和物)200g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン50mg/Lの組成の電気銅めっき液を調製し、添加剤として、有機イオウ化合物、ポリエーテル化合物、4級アンモニウム化合物をそれぞれ適量加えて用いた。この新液を2分割し、一方にはそのまま、もう一方には含リン銅板を面積100cm<sup>2</sup>/Lに規制して浸漬し、静止状態で96時間放置した。

##### 【0090】

両方の液を用いて、表面に無電解銅めっきを1 $\mu$ m付けて導電化処理された径100 $\mu$ m、深さ75 $\mu$ mのビア穴を含む基板にめっきした。前者ではビアは埋めこまれたが、後者では埋めこまれなかった。両方の液を、CVS測定により、促進剤、抑制剤の濃度を測定したが、濃度は、ほとんど異ならなかった。このことから、CVS測定による添加剤の濃度管理だけでは、ビアの埋めこみ性を判断できないといえる。

##### 【0091】

この液を本発明の方法で解析した。めっき液を100ml採取し、ビーカーに入れ、専用スタンド6にセットした。参照電極2はAg/AgClを、作用電極(回転電極)3は白金円盤電極(電極面積4 $\pi$ mm<sup>2</sup>)、および対極4は円柱状の銅(直径8mm)を用いた。

##### 【0092】

白金回転電極の電流密度が1A/dm<sup>2</sup>となるように電流を設定した。電圧レンジは±1V、電流レンジは10mA、サンプル間隔は3s、白金回転電極の回転数は最初0rpmとして測定し、次に、液を入れ替えて2500rpmで測定した。測定時間は40分間とした。

##### 【0093】

新液についての測定結果が図10、96時間含リン銅浸漬液についての測定結果が図12である。これより、CVS測定では検出できなかった、めっき液による埋めこみ性の差異を、本発明により検出できることが確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0094】

本発明の活用例としては、プリント基板、半導体パッケージ基板、または、半導体基板など半導体製品に設けられたビアホールやトレンチ内に、銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液で、より高精度な管理が必要とされる場合の分析方法及びその分析装置が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】含リン銅浸漬時間を変化させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図2】抑制剤の濃度は標準濃度とし、促進剤の濃度を変化させた場合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図3】促進剤の濃度は標準濃度とし、抑制剤の濃度を変化させた場合のめっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図4】図1に示した定電流電位測定結果の浸漬時間に対する  $dx$  の変化を示すグラフである。

【図5】図1に示した定電流電解による電位測定結果の浸漬時間に対する  $A_2$  の変化を示すグラフである。

【図6】電気銅めっき液の分析装置の一例を示す説明図である。

【図7】新液と3000Ahr/L程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図8】添加剤の濃度を変化させためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図9】図7に示した定電流電位測定結果の  $dx$  を示すグラフである。

【図10】含リン銅を浸漬する前の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図11】含リン銅浸漬時間を24時間浸漬させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図12】含リン銅浸漬時間を96時間浸漬させた場合の、めっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図13】新液と、二ヶ月ごとに測定しためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【図14】図13に示した定電流電位測定結果の  $dx$  を示すグラフである。

【図15】図13に示した定電流電位測定結果の  $A_2$  を示すグラフである。

【図16】稼動中のスルーホールめっき用銅めっき槽から採取しためっき液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

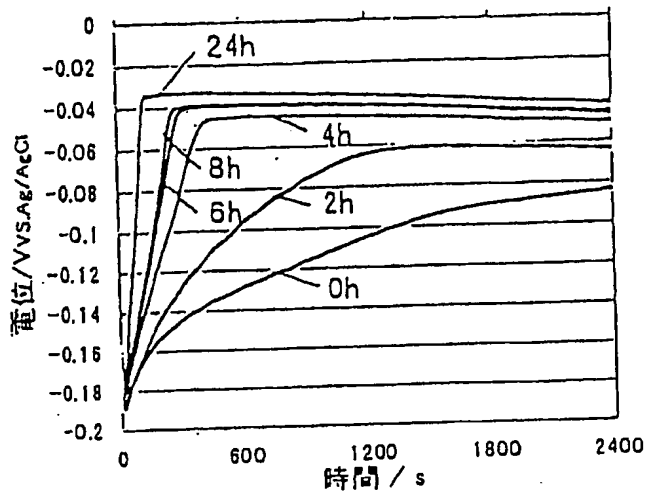
【図17】新液と、5000Ahr/L程度の電解を行った劣化液の定電流電位測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

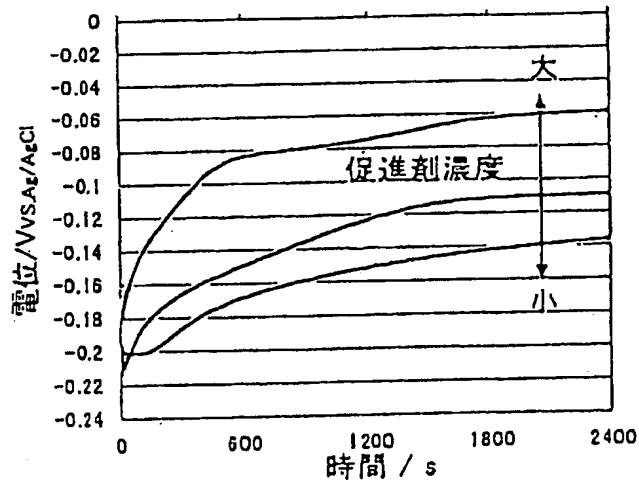
【0096】

- 1・・・回転数可変攪拌部
- 2・・・参照電極
- 3・・・作用電極
- 4・・・対極
- 5・・・被測定めっき液
- 6・・・専用スタンド
- 7・・・マルチメータ
- 8・・・電圧・電流発生器
- 9・・・制御用パソコン
- 10・・・専用コントローラ

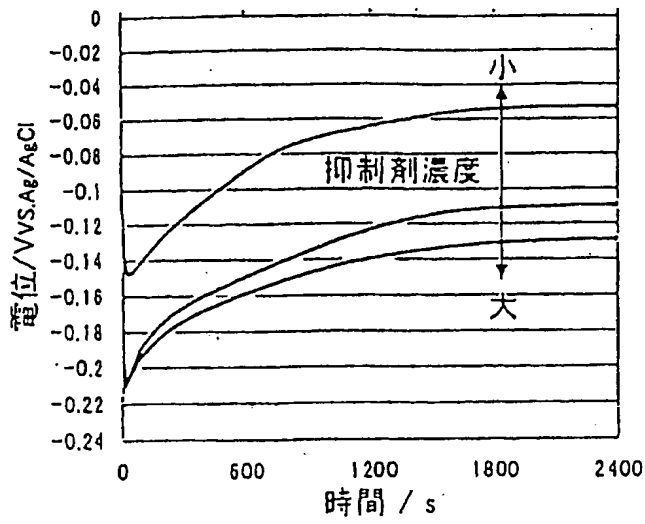
【書類名】 図面  
【図 1】



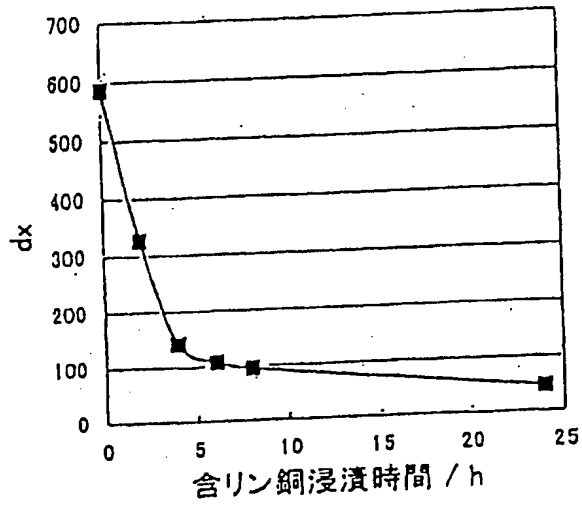
【図 2】



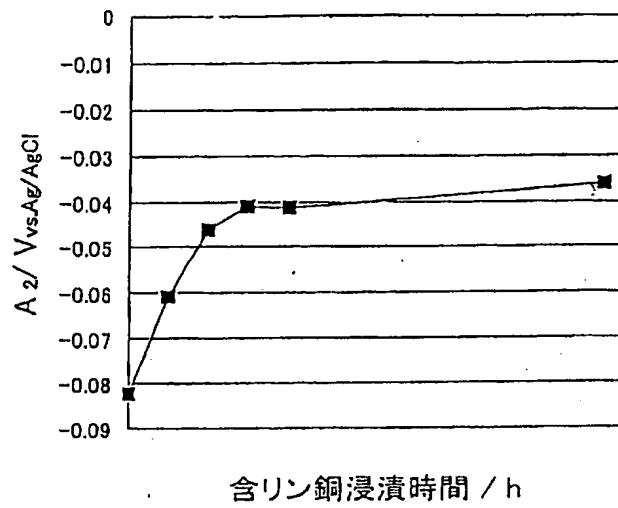
【図 3】



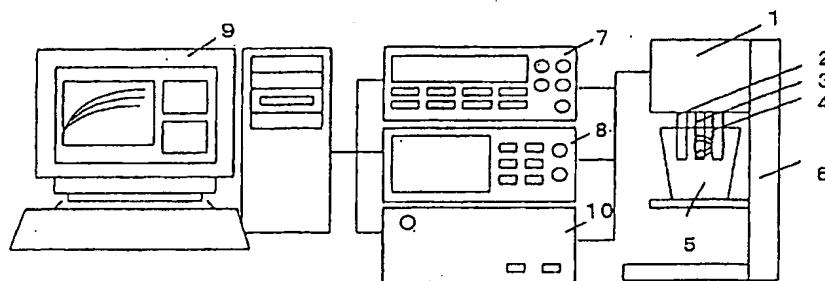
【図 4】



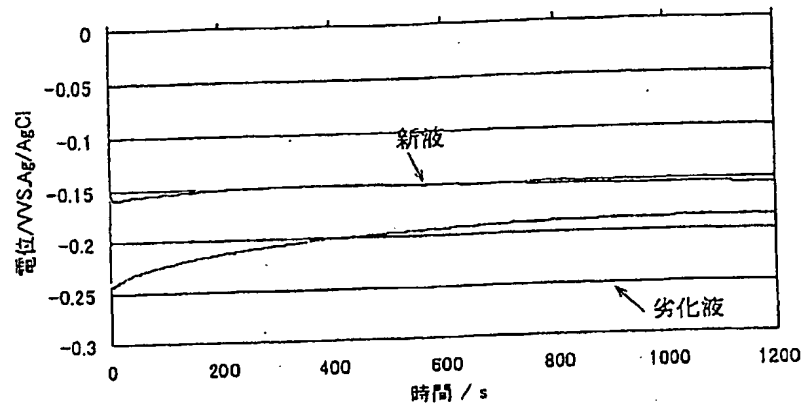
【図 5】



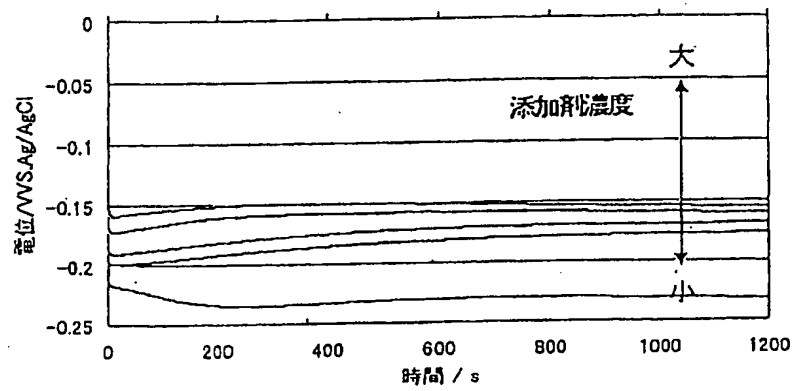
【図 6】



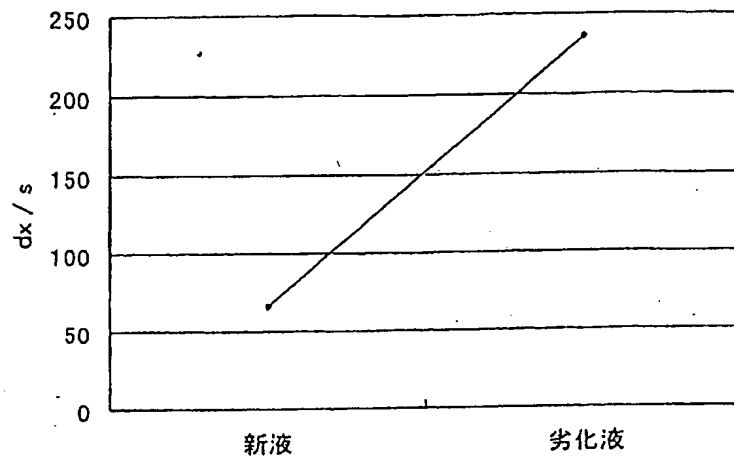
【図 7】



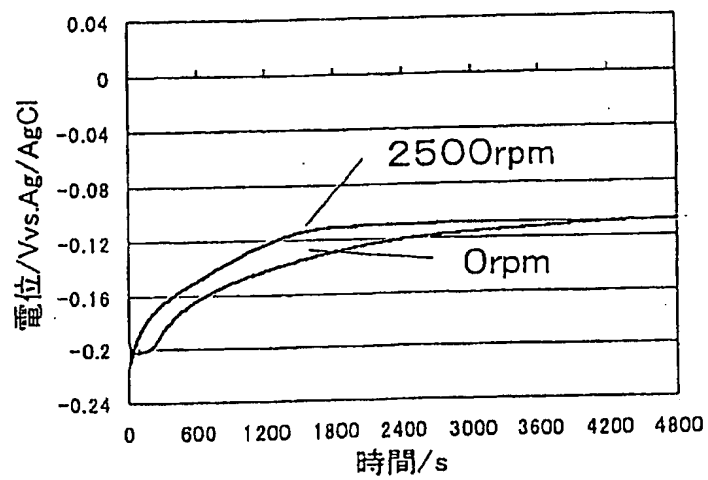
【図 8】



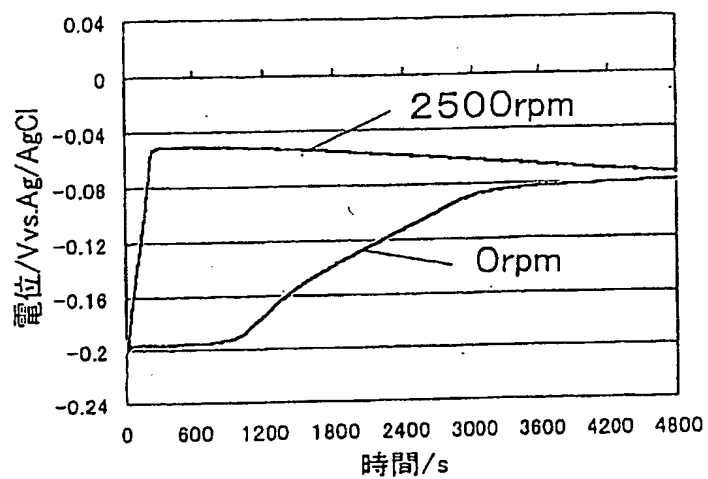
【図 9】



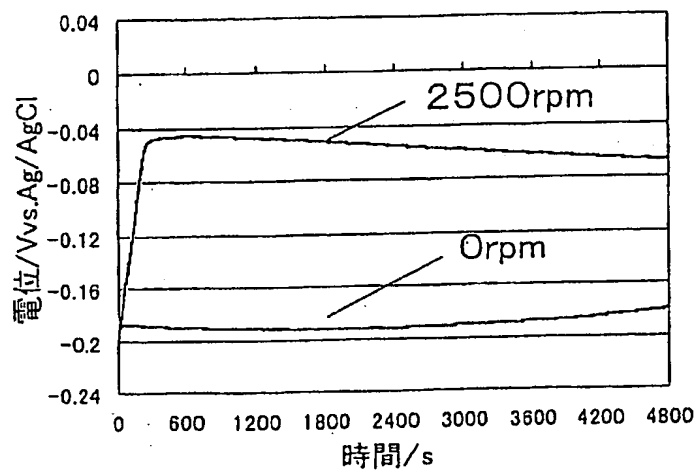
【図 10】



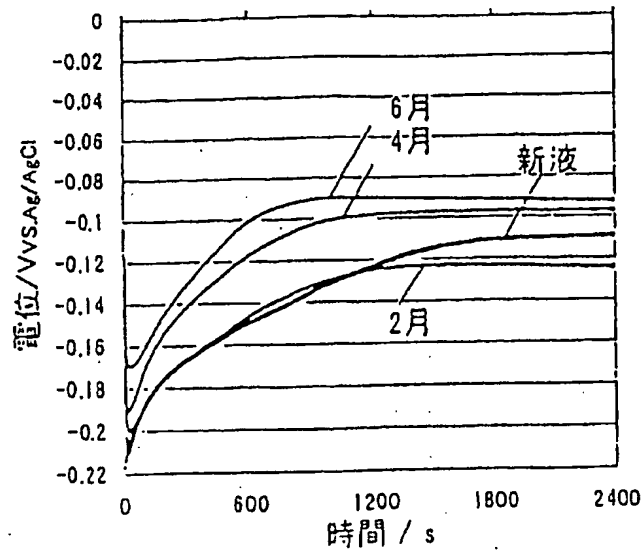
【図 11】



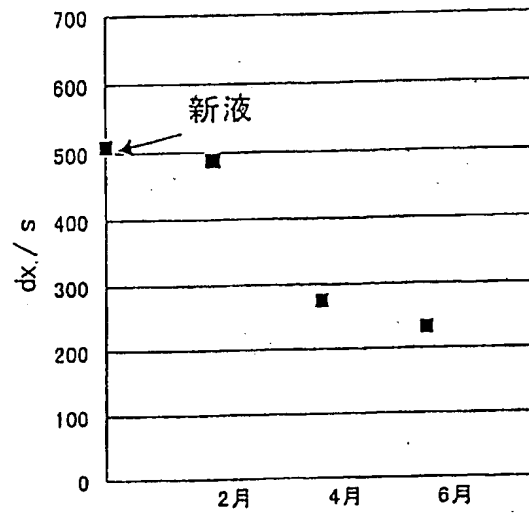
【図 12】



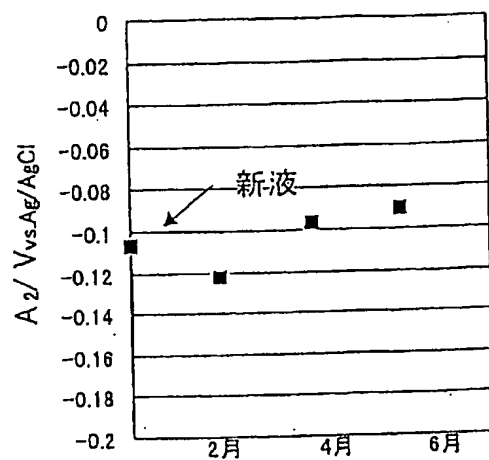
【図 13】



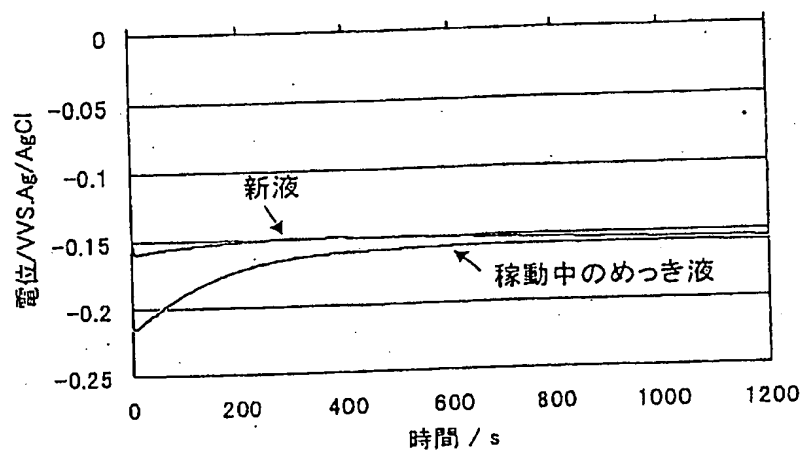
【図 14】



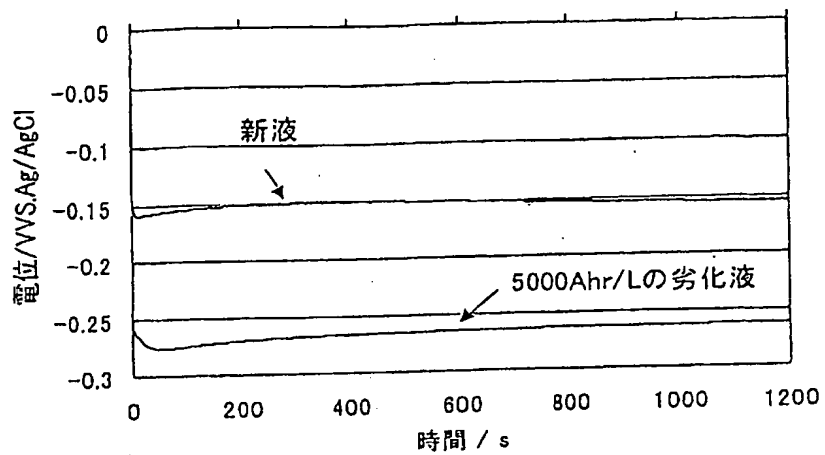
【図 15】



【図 16】



【図 17】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】添加剤成分の分解によって、低下した埋めこみ性の実効を正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法及び分析装置を提供すること。

【解決手段】カソード電流密度が  $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$  の電位の経時変化を測定することによって、電気銅めっき液の実効の埋めこみ性や均一電着性を判断する。作用電極の回転数を  $100 \sim 7500 \text{ rpm}$  に制御して測定する。電解開始から一定時間の電位の経時変化曲線をボルツマン関数で近似し、電位変化速度を示す  $dx$  を求めて埋め込み性を判断する。また、電位変化速度  $dx$  及び電位の収束点  $A_2$  を求めて埋め込み性を判断する。また、電位変化速度  $dx$  から均一電着性を判断する。また、作用電極の回転数を 2 段階にして各経時変化曲線を比較して埋めこみ性を判断する。

【選択図】図 1



特願 2003-350544

出願人履歴情報

識別番号

[000003193]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都台東区台東1丁目5番1号

氏名

凸版印刷株式会社